



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

**0 194 180
A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 86400307.4

① Int. Cl.: **C 06 B 45/10, C 06 B 21/00**

⑱ Date de dépôt: 13.02.86

③① Priorité: 27.02.85 FR 8502796

① Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET
EXPLOSIFS**, 12, quai Henri IV, F-75181 Paris
Cedex 04 (FR)

④③ Date de publication de la demande: 10.09.86
Bulletin 86/37

⑦② Inventeur: **Perotto, Christian**, 1, rue Gay Lussac,
F-91610 Ballancourt (FR)
Inventeur: **Ragon, Philippe**, 5, Résidence Theuillerie,
F-91130 Ris Orangis (FR)

④④ Etats contractants désignés: **BE CH DE GB IT LI SE**

⑤④ Procédé de fabrication sans solvant de produits pyrotechniques compositions à liant therm durcissable et produits ainsi obtenus, notamment poudres propulsives composites.

⑤⑦ La présente invention se rapporte au domaine des produits pyrotechniques composites.

L'invention concerne un procédé de fabrication en trois étapes, sans solvant, de produits pyrotechniques composites à liant therm durcissable obtenu par réaction d'un prépolymère polyhydroxylé avec un diisocyanate caractérisé en ce que:

- dans une première étape on mélange ledit prépolymère avec une charge énergétique et avec une quantité de diisocyanate représentant 50 à 90% de la quantité stœchiométrique nécessaire,
- dans une seconde étape on rajoute le complément nécessaire pour atteindre ladite quantité stœchiométrique et après mélange on extrude le mélange pâteux ainsi obtenu,
- dans une troisième étape on achève à chaud la réticulation du liant therm durcissable.

L'invention permet d'obtenir de manière industrielle, par extrusion, des produits pyrotechniques à liant therm durcissable de petits diamètres sans contrainte de durée de «vie de pot». L'invention est particulièrement bien adaptée à l'obtention de poudres propulsives composites pour armes.

EP 0 194 180 A1

Procédé de fabrication sans solvant de produits pyrotechniques
composites à liant thermodurcissable et produits ainsi obtenus,
notamment poudres propulsives composites.

- 5 La présente invention se rapporte au domaine des produits pyrotech-
niques composites et notamment aux poudres propulsives pour armes et
à leurs procédés de fabrication. Plus précisément l'invention concerne
un nouveau procédé de fabrication sans solvant de produits pyrotech-
niques composites à liant thermodurcissable, c'est-à-dire de produits
10 pyrotechniques constitués essentiellement par un liant inerte thermo-
durcissable et par au moins une charge oxydante pulvérulente. L'in-
vention concerne également les produits pyrotechniques, notamment les
poudres propulsives, obtenus grâce au procédé selon l'invention.
- 15 On connaît les poudres propulsives dites "homogènes" constituées par
une ou plusieurs bases énergétiques gélatinisées présentant, vues en
coupe, un aspect homogène, d'où leur nom. Parmi les poudres propul-
sives homogènes les plus connues on peut citer les poudres "sans
fumées" à base de nitrocellulose seule ou à base d'un mélange nitro-
20 cellulose-nitroglycérine. En vue d'améliorer les performances balis-
tiques de ces poudres, on a cherché à y incorporer des charges oxy-
dantes minérales ou organiques pulvérulentes. Ces poudres, vues en
coupe, ne présentent plus un aspect homogène, mais présentent un
aspect hétérogène dans lequel on distingue d'une part le liant
25 énergétique et d'autre part la charge oxydante, ces poudres sont
dites "composites" ou "hétérogènes".

De telles poudres sont par exemple décrites dans le brevet français
2 488 246.

L'emploi de liants énergétiques comme par exemple la nitrocellulose présente cependant l'inconvénient de rendre les poudres vulnérables. On entend par vulnérabilité le fait que ces poudres peuvent s'allumer et déflagrer sous l'effet d'un phénomène physique aléatoire non
- 5 désiré comme par exemple l'impact d'un projectile. La vulnérabilité est un défaut majeur pour les poudres destinées à être embarquées à bord des navires, des avions ou des chars de combat. Le développement des engins modernes de combat amène donc l'homme de métier à rechercher des poudres propulsives peu vulnérables.

10

Les poudres composites à liant inerte constituées principalement par une résine synthétique et par une charge oxydante minérale ou organique se sont avérées être nettement moins vulnérables que les poudres homogènes ou composites à liant énergétique. Mais du fait
15 qu'elles contiennent un liant inerte ces poudres doivent, pour présenter lors de la mise à feu l'énergie nécessaire, contenir des taux de charges très élevés, souvent voisins de 80 % du poids total de la poudre. Les poudres composites à liant inerte présentent ainsi la caractéristique, par rapport aux autres matériaux composites, de
20 contenir en réalité très peu de liant par rapport à la charge pulvérulente. Néanmoins ces poudres doivent pouvoir être travaillées dans des conditions assez dures, elles doivent notamment pouvoir être extrudées à travers une filière de diamètre relativement petit, comportant le plus souvent des broches destinées à créer les canaux
25 présents dans le brin de poudre, et conserver ensuite leur forme géométrique dans le temps. C'est précisément au niveau de la mise en oeuvre des poudres propulsives composites à liant inerte pour armes que l'homme de métier a rencontré de nombreuses difficultés.

30 Les liants inertes d'origine synthétique utilisables dans les produits pyrotechniques composites peuvent se classer, comme toute résine, en liants thermoplastiques et en liants thermodurcissables. C'est, bien entendu, d'abord vers l'emploi de liants thermoplastiques que s'est orienté l'homme de métier, ces liants permettant un travail mécanique
35 en température du produit pour lui conférer la géométrie voulue.

La demande de brevet européen 0036481 décrit ainsi un procédé de fabrication d'explosifs composites à liant thermoplastique. Néanmoins les produits composites à liant thermoplastique décrits dans ce brevet ne donnent pas entière satisfaction dans la mesure où leur

5 géométrie est trop sensible aux variations thermiques.

L'homme de métier s'est alors orienté vers l'emploi de liants inertes thermdurcissables comme les liants polyuréthannes ou polyesters tridimensionnels, permettant, après polymérisation complète de la

10 résine, de figer définitivement la géométrie du grain de poudre. La fabrication à l'échelle industrielle de telles poudres est cependant très difficile du fait d'une part que les résines thermdurcissables ont une "vie de pot" limitée (on entend par "vie de pot" la période en cours de polymérisation de la résine durant laquelle cette der-

15 nière peut être travaillée comme une matière plastique) et d'autre part du fait qu'en raison du taux de charge élevé dans les poudres composites, le liant doit déjà avoir une bonne tenue mécanique au moment de l'extrusion pour assurer la cohésion de la pâte propulsive.

20 Pour remédier à ces inconvénients dans le cadre de l'emploi de liants thermdurcissables, l'homme de métier a cherché à travailler en présence de solvants comme décrit par exemple dans les brevets français 2 268 770 et 2 488 246. Ces techniques sont cependant d'une mise en oeuvre complexe et coûteuse qui ne donne pas satisfaction à

25 l'échelle industrielle.

Pour opérer sans solvant avec des liants thermdurcissables l'homme de métier a eu largement recours à la technique dite de "coulée" ou encore "globale" qui consiste à mélanger simultanément dans un ma-

30 laxeur les constituants élémentaires liquides de la résine et la charge oxydante et à couler, avant polymérisation, le mélange ainsi obtenu dans un moule pour y conduire la polymérisation proprement dite. Cette technique qui a été largement décrite, par exemple dans les brevets français 2 109 102, 2 196 998, 2 478 623 et 2 491 455,

35 peut convenir à la fabrication de propergols solides composites pour moteurs de fusées ou de roquettes, ou encore à la fabrication

d'explosifs composites pour les têtes d'engins qui sont le plus souvent utilisés sous forme de produits de gros diamètre, mais se révèle mal adaptée à la fabrication industrielle de grosses poudres composites et totalement inadaptée à la fabrication industrielle de

5 poudres composites de petits diamètres et plus généralement de produits pyrotechniques composites de petit diamètre.

Pour fabriquer sans solvant des produits pyrotechniques composites de petit diamètre à liant inerte thermodurcissable, l'homme de métier ne

10 dispose donc, à l'heure actuelle, que de la solution qui consiste à mélanger dans un malaxeur les constituants de la résine avec la charge oxydante, à amorcer la polymérisation de la résine et, en cours de polymérisation, à effectuer, en un laps de temps très court, l'extrusion du produit comme décrit par exemple dans les brevets

15 français 1 409 203 et 2 159 826. Cette technique qui ne permet pas la fabrication simultanée de grandes quantités de produit ne donne pas satisfaction à l'échelle industrielle, et par ailleurs n'est en pratique utilisable que pour des extrusions en gros diamètres.

20 L'homme de métier est donc à la recherche d'un procédé industriel de fabrication, sans solvant, de produits pyrotechniques composites de petit diamètre à liant inerte thermodurcissable.

L'objet de la présente invention est précisément de proposer un tel

25 procédé.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication de produits pyrotechniques composites, et notamment de poudres propulsives composites, constitués principalement d'une part par un liant polyuréthane obtenu par réaction d'un prépolymère polyhydroxylé avec un

30 diisocyanate et d'autre part par au moins une charge énergétique minérale ou organique caractérisé en ce que ledit prépolymère polyhydroxylé a une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 2000 et 5000 et une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH

35 supérieure à 2 et inférieure à 3, et en ce que :

- dans une première étape on mélange ledit prépolymère polyhydroxylé avec ladite charge énergétique et avec une quantité de diisocyanate comprise entre 50 % et 90 % en masse de la quantité stoechiométrique nécessaire à la polymérisation complète de tous les groupes
- 5 hydroxyles OH dudit prépolymère, et on effectue la réaction de condensation des groupes isocyanates NCO sur les groupes hydroxyles OH de manière à obtenir une pâte partiellement polymérisée,
- dans une seconde étape on mélange à la pâte partiellement polymérisée ainsi obtenue le complément de diisocyanate nécessaire pour atteindre
- 10 ladite quantité stoechiométrique nécessaire à la polymérisation complète et on extrude le mélange pâteux ainsi obtenu,
- dans une troisième étape on achève par cuisson à chaud la réaction de condensation des groupes isocyanates NCO rajoutés au cours de la deuxième étape sur les groupes hydroxyles OH encore libres.

15

L'invention concerne également les produits pyrotechniques composites tels que poudres propulsives pour armes, propergols, explosifs obtenus par le procédé selon l'invention. L'invention concerne en particulier les poudres dont le liant est obtenu par réaction d'un

20 polybutadiène hydroxytélechélique ayant une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH voisine de 2,3 sur un diisocyanate et dont la charge énergétique est constituée par de l'hexogène.

L'invention permet ainsi à l'homme de métier de disposer d'un procédé

25 industriel de fabrication sans solvant de produits pyrotechniques composites et notamment de poudres propulsives composites, ayant un liant inerte thermodurcissable. Le choix de la fonctionnalité du prépolymère polyhydroxylé confère en effet au polyuréthane résultant le caractère thermodurcissable. Le mode opératoire particulier retenu

30 dans le cadre de l'invention permet, à l'issue de la première étape, de disposer d'une pâte partiellement polymérisée possédant à ce stade certaines propriétés plastiques la rendant extrudable y compris en petits diamètres, notamment après adjonction de la quantité complémentaire de diisocyanate. Il a en effet été observé par la deman-

35 deresse que le mélange pâteux obtenu à l'issue de la seconde étape est quasiment non réactif à température ambiante ou légèrement

- supérieure à la température ambiante et peut être travaillé sans précipitation et sans crainte d'une prise en masse irréversible. Ce n'est que par la cuisson à chaud prévue à la troisième étape que le produit extrudé est figé dans sa structure chimique. Le procédé selon
- 5 l'invention permettant de préparer sans solvant des grandes quantités de pâte extrudable en petit diamètre et pouvant se conserver dans le temps rend ainsi possible la fabrication à l'échelle réellement industrielle de brins de produits pyrotechniques composites à liant therm durcissable de petit diamètre. Ce procédé convient très bien à
- 10 la fabrication de poudres propulsives composites.

On donne ci-après une description détaillée de la mise en oeuvre de l'invention.

- 15 L'invention concerne donc un procédé de fabrication de produits pyrotechniques composites, et notamment de poudres propulsives composites, constitués principalement d'une part par un liant inerte therm durcissable et d'autre part par au moins une charge énergétique organique ou minérale. Le liant inerte therm durcissable utilisable
- 20 dans le cadre de la présente invention est un liant polyuréthane obtenu par réaction d'un prépolymère polyhydroxylé avec un diisocyanate. Le prépolymère polyhydroxylé, de préférence liquide, possède, et il s'agit là d'une caractéristique essentielle de l'invention, une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH supérieure à
- 25 2 et inférieure à 3, préférentiellement voisine de 2,3. Un tel prépolymère doit être constitué par un mélange de prépolymères polyfonctionnels hydroxytéléchéliques, mais la fonctionnalité finale du prépolymère ne doit pas être obtenue par adjonction à un prépolymère essentiellement difonctionnel de polyols courts tri ou tétrafon-
- 30 tionnels de masse molaire inférieure à 400 comme par exemple le triméthylol éthane, le triméthylol propane, ou le tétraméthylol méthane, contrairement à ce qui est souvent pratiqué dans l'industrie des résines polyuréthannes therm durcissables. Ledit prépolymère polyhydroxylé doit par ailleurs avoir une masse moléculaire moyenne
- 35 en poids comprise entre 2000 et 5000 et préférentiellement voisine de 4000. Les prépolymères polyhydroxylés préférés dans le cadre de

la présente invention sont les mélanges essentiellement constitués par des polybutadiènes polyhydroxylés.

Ledit liant polyuréthane est obtenu par réaction dudit prépolymère polyhydroxylé avec un diisocyanate. Il s'agit là d'une autre caractéristique essentielle de l'invention, à savoir que le réseau tridimensionnel du polyuréthane thermdurcissable est obtenu par réaction d'un prépolymère polyhydroxylé de fonctionnalité supérieure à 2 avec un diisocyanate, à l'exclusion de tout polyisocyanate dont la fonctionnalité serait supérieure à 2. La demanderesse expliquera plus loin dans la description l'importance fondamentale de cette condition dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention. Comme diisocyanate il est possible d'utiliser les diisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques habituellement utilisés dans la fabrication des compositions pyrotechniques faisant appel à un liant polyuréthane. On peut ainsi citer le toluène-2,4 diisocyanate, le toluène-2,6 diisocyanate, le méthyl-1 cyclohexane-2,6 diisocyanate, le dicyclohexyl méthane-4,4' diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le méthylène diisocyanate, l'hexane-1,6 diisocyanate, le triméthyl-2,2,4 hexane-1,6 diisocyanate, le benzène-1,3 diisocyanate, le benzène-1,4 diisocyanate, le diphényl-4,4' diisocyanate, le diphénylméthane-4,4' diisocyanate, le diméthoxy-3,3' diphényl-4,4' diisocyanate.

Les diisocyanates préférés dans le cadre de la présente invention sont choisis dans le groupe constitué par le toluène-2,4 diisocyanate, le toluène-2,6 diisocyanate, le méthyl-1 cyclohexane-2,4 diisocyanate, le méthyl-1 cyclohexane-2,6 diisocyanate, le dicyclohexylméthane-4,4' diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, l'hexane-1,6 diisocyanate, le triméthyl-2,2,4hexane-1,6 diisocyanate. Pour obtenir des compositions pyrotechniques dégageant très peu de fumées lors de leur combustion on choisira de préférence, dans la liste précitée, les diisocyanates aliphatiques ou cycloaliphatiques.

Le prépolymère polyhydroxylé et le diisocyanate doivent posséder des propriétés rhéologiques permettant une mise en oeuvre sans solvant. Préférentiellement ils sont liquides.

Audit liant polyuréthane est mélangée au moins une charge énergétique organique ou minérale. Comme charge énergétique minérale on peut utiliser les charges choisies dans le groupe constitué par le nitrate d'ammonium, le perchlorate d'ammonium, les nitrates alcalins, 5 les nitrates alcalino-terreux, les perchlorates alcalins, les perchlorates alcalino-terreux. Comme charge énergétique organique on peut utiliser les composés organiques nitrés connus comme composés énergétiques et notamment le cyclotriméthylène trinitramine (hexogène), le cyclotétraméthylène tétranitramine (octogène), le tétra- 10 nitrate de pentaéarithritol (pentrite), le nitrate de triaminoguanidine.

Dans le cadre de la présente invention, le rapport entre le poids de charge énergétique par rapport au poids de liant polyuréthane est préférentiellement voisin de 4.

15

A côté du liant et de la charge les produits pyrotechniques selon l'invention contiennent en général les additifs usuels connus de l'homme de métier et spécifiques de l'application finale à laquelle sont destinées lesdits produits, tels que notamment des plastifiants, 20 des agents mouillant, des agents anti-oxydant, des agents anti-lueur, des agents anti-érosifs, des catalyseurs de combustion, etc...

Le procédé de fabrication des produits pyrotechniques composites selon l'invention se caractérise d'autre part par le fait que l'on 25 opère en trois étapes distinctes.

Dans une première étape on mélange, de préférence dans un malaxeur, ledit polymère polyhydroxylé avec ladite charge énergétique en présence des additifs désirés tels que décrits ci-dessus et avec une quantité de diisocyanate comprise entre 50 % et 90 % en poids de la 30 quantité stoechiométrique nécessaire à la polymérisation complète de tous les groupes hydroxyles OH dudit prépolymère polyhydroxylé. Après obtention d'un mélange homogène, on effectue la réaction de condensation des groupes isocyanates NCO sur les groupes hydroxyles OH de manière à obtenir une pâte partiellement polymérisée. C'est au niveau 35 de cette première étape que se situe l'importance des conditions de

- fonctionnalité énoncées précédemment au sujet du prépolymère polyhydroxylé et du diisocyanate. Il a en effet été constaté par la demande que les prépolymères polyhydroxylés présentant une fonctionnalité en groupes hydroxyles OH comprise entre 2 et 3 obtenue par
- 5 mélange de prépolymères di fonctionnels et de prépolymères trifonctionnels à l'exclusion de tout polyol court tri ou tétrafonctionnel, possèdent statistiquement deux groupes hydroxyles OH plus réactifs que le troisième groupe servant à assurer le complément de fonctionnalité. En ajoutant dans la première étape une quantité de diisocyanate
- 10 représentant seulement 50 % à 90 % en poids de la quantité stoechiométrique totale de diisocyanate nécessaire à la polymérisation complète de tous les groupes hydroxyles OH dudit prépolymère, le diisocyanate va réagir préférentiellement avec les deux groupes OH les plus réactifs du prépolymère selon une polymérisation essentiellement
- 15 linéaire. On obtient ainsi, à l'issue de la première étape, une pâte partiellement polymérisée, possédant encore certaines propriétés plastiques et pouvant se conserver dans le temps. Ce résultat ne pourrait pas être obtenu en présence de polyols courts ou de polyisocyanates comportant plus de 2 groupes NCO.
- 20 Selon un mode de réalisation préféré de la première étape la quantité de diisocyanate introduite est comprise entre 70 % et 80 % en poids de ladite quantité stoechiométrique et la réaction de condensation des groupes isocyanates NCO sur les groupes hydroxyles OH est effectuée à une température comprise entre 50 et 80°C.
- 25
- Dans une seconde étape on mélange, préférentiellement dans un malaxeur-extrudeur, ou dans une boudineuse bi-vis, à la pâte partiellement polymérisée obtenue à l'issue de la première étape le complément de diisocyanate nécessaire pour atteindre ladite quantité stoechiométrique
- 30 nécessaire à la polymérisation complète de tous les groupes hydroxyles OH dudit prépolymère, après homogénéisation on extrude à la géométrie désirée le mélange pâteux ainsi obtenu. Comme il a déjà été dit plus haut, un des avantages majeurs du procédé selon l'invention réside dans le fait que le mélange pâteux obtenu dans cette
- 35 deuxième étape tout en étant de nature thermodurcissable est quasiment non réactif à température ambiante ou même à température légèrement

supérieure à la température ambiante. Il est donc possible de travailler ce mélange pâteux sans précipitation et sans crainte d'une prise en masse irréversible du moment que l'on opère en pratique à une température inférieure à 40°C. Par ailleurs, et c'est là un autre
- 5 avantage du procédé selon l'invention, ce mélange pâteux possède à la fois encore suffisamment de propriétés plastiques pour pouvoir être extrudé, même en petit diamètre, à travers des filières comportant des broches et déjà suffisamment de tenue mécanique pour conserver, après extrusion, sa forme dans l'attente de la réticulation finale à
10 chaud qui constitue la troisième étape du procédé selon l'invention.

Dans une troisième étape on achève donc par cuisson à chaud la réaction de condensation des groupes isocyanates NCO rajoutés au cours de la deuxième étape sur les groupes hydroxyles OH encore libres du prépo-
15 lymère. Cette cuisson qui est effectuée de préférence à une température comprise entre 50°C et 80°C, permet d'achever la réticulation tridimensionnelle du liant thermodurcissable et de figer définitivement la structure chimique du produit pyrotechnique obtenu.

20 A l'issue de la troisième étape, le produit obtenu peut subir les traitements de finition usuels nécessités en vue de son application finale après avoir éventuellement été mis sous sa forme définitive par usinage ou découpage.

25 Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir des produits pyrotechniques composites à liant thermodurcissable sans utilisation de solvant et en étant affranchi des inconvénients présentés par les procédés antérieurs utilisant des mélanges ayant une vie de pot limitée.

30

Le procédé selon l'invention est en particulier bien adapté à l'obtention de poudres propulsives composites à liant thermodurcissable pour armes, et notamment pour armes de petit calibre. Le procédé selon l'invention permet notamment l'obtention aisée de poudres
35 propulsives composites cylindriques présentant les géométries classiques à un trou, à sept trous ou à dix-neuf trous utilisées dans les

armes de petit et moyen calibre. Dans ce cadre, des poudres préférées sont les poudres obtenues en utilisant comme prépolymère un polybutadiène polyhydroxylé ayant une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH voisine de 2,3 et en utilisant comme charge de l'hexogène. Des poudres particulièrement préférées sont celles obtenues en utilisant en plus comme diisocyanate un diisocyanate choisi dans le groupe constitué par les diisocyanates aromatiques et notamment le toluène diisocyanate.

10 Mais le procédé selon l'invention est aussi applicable à l'obtention de propergols composites à liant thermodurcissable ou d'explosifs composites à liant thermodurcissable. Le recours au procédé selon l'invention, dans ce cadre, est particulièrement avantageux dans les cas où l'on veut obtenir des propergols composites ou des explosifs
15 composites extrudés de petit diamètre.

Les exemples qui suivent illustrent, de manière non limitative, certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention.

20 Exemple 1

On a fabriqué une poudre granulaire en géométrie cylindrique avec 7 canaux selon le procédé objet de la présente invention.

25 La composition de la poudre est la suivante :

30	liant	- polybutadiène hydroxytélechélique	11,31 % en poids
		- polyéther hydroxytélechélique	0,34 % "
		- toluène diisocyanate	0,94 % "
		- dioctyl azelate	7,10 % "
		- méthylène di (orthotertiobutyl- paraméthyl phénol)	0,12 % "
		- lécithin	0,19 % "
	charge	- hexogène (0-100 μ)	80 % "

Le polybutadiène utilisé a une masse molaire moyenne en poids de 4000 et une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH de 2,3 tandis que le polyéther utilisé a une masse molaire moyenne en poids de 2000 et une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH de 3.

5

Le procédé utilisé pour la fabrication de la poudre est le suivant :

Première étape : homogénéisation sous vide à 60°C des divers ingrédients de la composition excepté le réticulant, ceci dans un malaxeur.

- 10 Après deux heures d'homogénéisation, addition d'une fraction du réticulant de telle façon à obtenir un rapport NCO/OH = 0,78. Après homogénéisation, la pâte ainsi obtenue est préréticulée 5 jours à 60°C en étuve.

- 15 Deuxième étape : la pâte préréticulée, découpée sous forme parallélépipédique est introduite dans la cuve d'un malaxeur-extrudeur. Après 10 mn de malaxage le complément de réticulant est réalisé puis homogénéisé à 30°C.

- L'extrusion de la pâte est réalisée après 20 mn de malaxage, au
20 travers de trois filières qui présentent la géométrie finale de la poudre.

Troisième étape : une post cuisson en étuve est effectuée sur les brins longs extrudés, durant deux jours à 60°C.

- 25 La découpe en grain est ensuite réalisée permettant de disposer d'une poudre en vrac directement utilisable.

Les caractéristiques de la poudre obtenue sont les suivantes :

- 30 géométrie cylindrique à 7 trous

D = 5,4 mm (diamètre du grain)

d : 0,6 mm (diamètre d'un trou)

web : 0,9 mm

longueur du grain L = 8,1 mm

- 35 force : 1,06 MJ/kg

température de flamme : 2429 K

masse volumique : 1,59 g/cm³

vitesse de combustion à 100 MPa : 45 mm/s

Exemple 2

On a fabriqué des brins de poudre propulsive de même composition et selon le même procédé qu'à l'exemple 1, dans des géométries calculées à priori pour une munition de moyen calibre de 30 mm.

Deux géométries ont été réalisées :

- poudre cylindrique monotubulaire :
 - 10 $D = 1,20$ mm (diamètre du grain)
 - $d = 0,4$ mm (diamètre du trou central)
 - web = 0,4 mm
 - $L = 1,80$ mm (longueur du grain)

- 15 - poudre cylindrique heptatubulaire :
 - $D = 2,3$ mm (diamètre du grain)
 - $d = 0,3$ mm (diamètre d'un trou)
 - web = 0,35 mm
 - $L = 3,45$ mm (longueur du grain)

20

Ces poudres ont donné les résultats balistiques suivants dans une munition utilisant un obus de 245 g :

- poudre monotubulaire :
 - 25 - charge de poudre : 51,5 g
 - pression maximale dans l'arme : 300 MPa (crusher)
 - vitesse initiale de l'obus : 850 m/s
- poudre heptatubulaire :
 - 30 - charge de poudre : 55 g
 - pression maximale dans l'arme : 300 MPa (crusher)
 - vitesse initiale de l'obus : 890 m/s

35

Exemple 3

On a fabriqué une poudre granulaire en géométrie cylindrique avec 7 canaux selon le procédé objet de la présente invention.

- 5 La composition est la même que dans l'exemple 1 excepté la nature de la nitramine, l'hexogène étant remplacé par de l'octogène (0-100 μ).

Le procédé utilisé est le même que celui de l'exemple 1 excepté dans la première étape du procédé où la préréticulation du liant est

- 10 assurée pour un rapport NCO/OH = 0,72. Les caractéristiques de la poudre obtenue sont les suivantes :

géométrie cylindrique 7 trous : D : 5,4 mm d = 0,6 mm web = 0,9 mm

longueur du grain : L = 8,1 mm

- 15 force : 1,064 MJ/kg

température de flamme : 2439 K

masse volumique : 1,61 g/cm³

vitesse de combustion à 100 MPa = 45 mm/s

20 Exemple 4

On a fabriqué une poudre en grains de géométrie cylindrique comportant 7 canaux selon le procédé objet de la présente invention.

- 25 La composition de la poudre est la suivante :

30	liant {	- polybutadiène hydroxytélechélique	= 11,31 % en poids	
		- polyéther hydroxytélechélique	= 0,34 %	"
		- toluène diisocyanate	= 0,94 %	"
		- phtalate de dioctyle	= 3,32 %	"
		- méthylène di (orthotertiobutyl=		
		paraméthyl phénol)	= 0,13 %	"
		- lécithine	= 0,19 %	"
		- dérivé ferrocénique	= 3,77 %	"
35	charge	= hexogène (0-100 μ)	= 80 %	"

Le polybutadiène et le polyéther sont ceux utilisés dans l'exemple 1. Le procédé utilisé pour la mise en oeuvre de cette composition est le même que celui décrit dans l'exemple 1 excepté dans la première étape où le rapport NCO/OH a été égal à 0,75.

5

On a ainsi obtenu une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

- même géométrie que la poudre décrite à l'exemple 1
- force = 1,06 MJ/kg
- 10 - température de flamme : 2429 K
- masse volumique = 1,59 g/cm³
- vitesse de combustion à 100 MPa = 55 mm/s

Exemple 5

15

On a fabriqué une poudre en grains de géométrie cylindrique comportant 7 canaux selon le procédé objet de la présente invention.

La composition de la poudre est la suivante :

20

- | | | | | | |
|----|--------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------|---|
| 25 | { | liant | - polybutadiène hydroxytéléchélique | = 11,81 % en poids | |
| | | | - polyéther hydroxytéléchélique | = 0,95 % | " |
| | | | - toluène diisocyanate | = 0,95 % | " |
| | | | - phtalate de dioctyle | = 5,96 % | " |
| | | | - méthylène di (orthotertiobutyl= | | |
| | | paraméthyl phénol) | = 0,13 % | " | |
| | | - lécithine | = 0,20 % | " | |
| 30 | charge | - nitrate de triaminoguanidine | = 10 % | " | |
| | | - hexogène (0-100/μ) | = 70 % | " | |

30

Le polybutadiène et le polyéther sont ceux utilisés dans l'exemple 1. Le procédé utilisé pour la mise en oeuvre de cette composition est le même que celui décrit dans l'exemple 1 excepté dans la première étape où le rapport NCO/OH a été égal à 0,70.

35

On a ainsi obtenu une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

- même géométrie que la poudre décrite à l'exemple 1
- 5 - force : 1,024 MJ/kg
- température de flamme : 2250 K
- masse volumique : 1,51 g/cm³
- vitesse de combustion à 100 MPa : 65 mm/s

10 Exemple 6

On a fabriqué une poudre en grains de géométrie cylindrique comportant 7 canaux selon le procédé objet de la présente invention.

15 La composition de la poudre est la suivante :

20	liant	- polyéther hydroxytéléchélique	= 10,63 % en poids	
		- polyéther triol	= 0,32 %	"
		- isophorone diisocyanate	= 2,05 %	"
		- phtalate de dioctyle	= 6,64 %	"
		- lécithine	= 0,20 %	"
		- méthylène di (orthotertiobutyl=		
		paraméthyl phénol)	= 0,13 %	"
25	charge	- dilaurate de dibutyl étain	= 0,03 %	"
		= hexogène (0-100 μ)	= 80 %	"

Le polyéther hydroxytéléchélique a une masse molaire moyenne en poids de 2800 et une fonctionnalité en groupes hydroxyles OH voisine de 2, le polyéther triol a une masse molaire moyenne en poids de 2000 et
 30 une fonctionnalité en groupes hydroxyles OH égale à 3.

Le procédé utilisé pour la mise en oeuvre de cette composition est le même que celui décrit dans l'exemple 1 excepté dans la première étape où le rapport NCO/OH a été égal à 0,69.

On a ainsi obtenu une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

- même géométrie que la poudre décrite à l'exemple 1
- 5 - force : 1,09 MJ/kg
- température de flamme : 2500 K
- masse volumique : 1,63 g/cm³
- vitesse de combustion à 100 MPa : 40 mm/s

10 Exemple 7

On a fabriqué une poudre en grains de géométrie cylindrique comportant 7 canaux selon le procédé objet de la présente invention.

15 La composition de la poudre est la suivante :

20	liant {	- polyester hydroxytéléchélique	: 13,90 % en poids	
		- polyéther triol	: 0,42 %	"
		- méthylène dicyclohexyl		
		diisocyanate	: 3,13 %	"
		- carbonate de diéthyle et de butyle	: 5,23 %	"
		- graphite	: 0,77 %	"
	charge =	octogène (0-100 μ)	: 76,5 %	"

25

Le polyester hydroxytéléchélique a une masse molaire moyenne en poids de 3200 et une fonctionnalité en groupes hydroxyles OH égale à 2,4, le polyéther triol est le même que celui utilisé dans l'exemple 6.

30 Le procédé utilisé pour la mise en oeuvre de cette composition est le même que celui décrit dans l'exemple 1 excepté dans la première étape où le rapport NCO/OH a été égal à 0,84.

35

On a ainsi obtenu une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

- même géométrie que la poudre décrite à l'exemple 1
- 5 - force : 1,16 MJ/kg
- température de flamme : 2861 K
- masse volumique : 1,72 g/cm³
- vitesse de combustion à 100 MPa : 38 mm/s

10 Exemple 8

On a fabriqué une poudre en grains de géométrie cylindrique comportant sept canaux selon le procédé objet de la présente invention.

15 La composition de la poudre est la suivante :

20	liant {	- polycarbonate hydroxytéléchélique :	12,66 %	en poids
		- méthylène dicyclohexyl diisocyanate:	4,19 %	"
		- carbonate de diéthyle et de butyle :	5,07 %	"
		- lécithine	: 0,17 %	"
		- méthylène di (orthotertiobutyl=		
		paraméthyl phénol)	: 0,34 %	"
		- graphite	: 0,77 %	"
25	charge =	octogène (0-100 μ)	: 76,8 %	"

Le polycarbonate hydroxytéléchélique a une masse molaire moyenne en poids de 3000 et une fonctionnalité en groupes hydroxyles OH voisine de 2,7.

30 Le procédé utilisé pour la mise en oeuvre de cette composition est en tout point identique à celui décrit dans l'exemple 1.

On a ainsi obtenu une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

35

- même géométrie que la poudre décrite à l'exemple 1

- force : 1,17 MJ/kg
- température de flamme : 2671 K
- masse volumique : 1,67 g/cm³
- vitesse de combustion à 100 MPa : 30 mm/s

- 5

Exemple 9

On a fabriqué des brins creux en propergol composite pour la réalisation de chargements à très courte durée de combustion selon le

10 procédé de la présente invention.

La composition du propergol est la suivante :

15	liant {	- polybutadiène hydroxytélechélique	: 11,37 parties en poids	
		- dérivé ferrocénique	: 5,45	"
		- méthylène di (orthotertiobutyl		
		paraméthyl phénol)	: 0,176	"
		- lécithine	: 0,176	"
20	{	- toluène diisocyanate	: 0,74	"
charge {	{	- perchlorate d'ammonium (15 μ)	: 38	"
		- perchlorate d'ammonium (3 μ)	: 42	"
		- aluminium	: 2	"

25 Le polybutadiène hydroxytélechélique est le même que celui utilisé à l'exemple 1.

Le procédé de fabrication employé est le même que celui décrit dans l'exemple 1 excepté dans la première étape où le rapport NCO/OH a été

30 égal à 0,75.

Les caractéristiques des brins obtenus sont les suivantes :

diamètre extérieur : 10,2 mm

35 diamètre du canal central : 6 mm

longueur d'un brin : 137 mm

Le chargement est formé de 31 brins identiques qui sont encastrés dans une semelle inerte.

Les performances de ce chargement sont les suivantes :

- 5
- pression : 44 MPa à + 20°C
 - vitesse de combustion : 106 mm/s
 - coefficient d'autoserrage : 0,56
 - diamètre du col de la tuyère : 43,1 mm
 - 10 - impulsion de poussée palier : 664 newton X seconde

Exemple 10

On a fabriqué des cylindres d'explosif composite selon le procédé de
15 la présente invention.

La composition de cet explosif est la suivante :

- | | |
|--|----------|
| - polyester hydroxytéléchélique | 13,90 % |
| 20 - polyéther triol | 0,42 % |
| - méthylène dicyclohexyl
diisocyanate | 3,13 % |
| - carbonate de diéthyle et de butyle | 5,23 % |
| - graphite | 0,77 % |
| 25 - acétyl acétonate de Fer | 0,0005 % |
| - octogène (0-100 μ) | 76,5 % |

Le polyester et le polyéther sont les mêmes que ceux utilisés dans l'exemple 7. Le procédé utilisé pour la mise en oeuvre de cette
30 composition est le même que celui décrit dans l'exemple 1, excepté dans la première étape où le rapport NCO/OH a été égal à 0,84.

Les caractéristiques mesurées sur ce produit sont :

- 35
- masse volumique : 1,67 g/cm³
 - vitesse de détonation : 7915 m/s

- propriétés mécaniques à 20°C
 - en compression (1mm/min)
 - . $S_m = 2,8$ MPa (contrainte maximale à la rupture)
 - . $E = 29$ MPa (module d'élasticité)
 - 5 . $\epsilon_m = 17,3$ % (écrasement maximum avant rupture)
 - en traction (10 mm/min)
 - . $S_m = 0,8$ MPa

Exemple 11

10

On a fabriqué un explosif composite de composition identique à celle de la poudre citée en exemple 8 et déterminé quelques une de ses caractéristiques

- 15 - masse volumique : $1,67$ g/cm³
- vitesse de détonation : 8060 m/s
- propriétés mécaniques à 20°C en compression :
 - $S_m = 5,9$ MPa
 - $E = 55,9$ MPa
- 20 $\epsilon_m = 15,6$ %

Revendications

- 1- Procédé de fabrication de produits pyrotechniques composites constitués principalement d'une part par un liant polyuréthane
5 obtenu par réaction d'un prépolymère polyhydroxylé avec un diisocyanate et d'autre part par au moins une charge énergétique minérale ou organique, ledit prépolymère polyhydroxylé ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2000 et 5000 et une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH supérieure à 2 et inférieure à 3 caractérisé en ce que :
- 10 - dans une première étape on mélange ledit prépolymère polyhydroxylé avec ladite charge énergétique et avec une quantité de diisocyanate comprise entre 50 % et 90 % en poids de la quantité stoechiométrique
15 nécessaire à la polymérisation complète de tous les groupes hydroxyles OH dudit prépolymère, et on effectue la réaction de condensation des groupes isocyanates NCO sur les groupes hydroxyles OH de manière à obtenir une pâte partiellement polymérisée,
- 20 - dans une seconde étape on mélange à la pâte partiellement polymérisée ainsi obtenue le complément de diisocyanate nécessaire pour atteindre ladite quantité stoechiométrique nécessaire à la polymérisation complète et, on extrude le mélange pâteux ainsi obtenu,
- 25 - dans une troisième étape on achève par cuisson à chaud la réaction de condensation des groupes isocyanates NCO rajoutés au cours de la deuxième étape sur les groupes hydroxyles encore libres.
- 2- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit
30 prépolymère polyhydroxylé a une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH voisine de 2,3.
- 3- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit prépolymère polyhydroxylé a une masse moléculaire
35 moyenne en poids voisine de 4000.

- 4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit prépolymère polyhydroxylé est un polybutadiène polyhydroxylé.
- 5 5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que ledit diisocyanate est choisi dans le groupe constitué par le toluène-2,4 diisocyanate, le toluène-2,6 diisocyanate, le méthyl-1 cyclohexane-2,4 diisocyanate, le méthyl-1 cyclohexane-2,6 diisocyanate, le dicyclohexyl méthane-4,4' diisocyanate, l'isophorone
10 diisocyanate, le méthylène diisocyanate, l'hexane-1,6 diisocyanate, le triméthyl-2,2,4 hexane-1,6 diisocyanate.
- 6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que ladite charge énergétique minérale est choisie dans
15 le groupe constitué par le nitrate d'ammonium, le perchlorate d'ammonium, les nitrates alcalins, les nitrates alcalino-terreux, les perchlorates alcalins, les perchlorates alcalino-terreux.
- 7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que ladite charge énergétique organique est choisie dans
20 le groupe constitué par l'hexogène, l'octogène, la pentrite, le nitrate de triaminoguanidine.
- 8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le rapport entre le poids de charge énergétique par
25 rapport au poids de liant polyuréthane est voisin de 4.
- 9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la quantité de diisocyanate introduite dans la
30 première étape est comprise entre 70 % et 80 % en poids de ladite quantité stoechiométrique.
- 10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que dans la première étape la réaction de condensation
35 des groupes isocyanates sur les groupes hydroxyles est effectuée à une température comprise entre 50°C et 80°C.

11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que dans la troisième étape la cuisson est effectuée à une température comprise entre 50°C et 80°C.

- 5 12- Poudres propulsives composites caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

10 13- Poudres selon la revendication 12 caractérisées en ce que ledit prépolymère polyhydroxylé est un polybutadiène polyhydroxylé ayant une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles OH voisine de 2,3 et en ce que ladite charge énergétique est de l'hexogène.

15 14- Poudres selon la revendication 13 caractérisées en ce que ledit diisocyanate est choisi dans le groupe constitué par les diisocyanates aromatiques.

15- Propergols composites caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

20

16- Explosifs composites caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

25



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0194180

Numéro de la demande

EP 86 40 0307

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	GB-A-2 073 764 (HERCULES) * Revendications 1,2 * & FR - A - 2 478 623 (Cat. D,A)	1	C 06 B 45/10 C 06 B 21/00
A	FR-A-2 427 317 (HERCULES) * Page 1, lignes 20-39; revendications 1,3-6 *	1-3	
A	FR-A-2 225 979 (ETAT FRANCAIS) * Revendications 1,14-19 *	1-3	
A	US-A-4 456 493 (M.W. BARNES et al.) * Revendication 5; colonne 4, lignes 13-20 *	1	
A	US-A-4 267 132 (L.D. HENDERSON et al.) * Revendication 1; colonne 3, lignes 14-22 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 06 B 21/00 C 06 B 45/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-06-1986	Examineur KESTEN W.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	